

PRODUCTION OF METAL OXIDE THIN FILM

Patent number: JP11256342
Publication date: 1999-09-21
Inventor: ANDOU MASANORI; KOBAYASHI TETSUHIKO
Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN
Classification:
- international: C03C17/25; C03C17/25; (IPC1-7): C23C18/14; C01B13/32; C23C18/12
- european: C03C17/25
Application number: JP19980082564 19980313
Priority number(s): JP19980082564 19980313

Report a data error here

Abstract of JP11256342

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesiveness, uniformity and mechanical strength of a produced thin film, by applying a soln. containing at least one kind of org. acid metal salt and organometallic complex on a substrate, irradiating the coated film with UV rays and then heat treating in an atmosphere containing oxygen.
SOLUTION: A soln. such as 1-butanol soln. of org. acid metal salt or organometallic complex is applied onto a substrate. As for the org. acid metal salt, metal salts of org. acid having 4 to 30 carbon atoms in one molecule, such as org. acids having benzene rings, cyclopentane rings, cyclohexane rings, C=C, C≡C, carboxyl groups, C=O, OH branched alkyl groups are used, especially, naphthenic acid salts, octylic acid salts, stearic acid salt, oleic acid salts are preferable. As for the organometallic complex, complexes having 4 to 30 carbon atoms in one molecule, such as acetylacetonate metal complex and acetyl acetone metal complex are preferably used. After the coated film is irradiated with UV rays of about 150 to 400 nm wavelength, the film is heat-treated at about 300 to 600 deg.C in air or the like.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-256342

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I
C 2 3 C 18/14		C 2 3 C 18/14
C 0 1 B 13/32		C 0 1 B 13/32
C 2 3 C 18/12		C 2 3 C 18/12

審査請求 有 請求項の数 7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-82564

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月13日

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 安藤 昌儀

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(72) 発明者 小林 哲彦

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内

(74) 指定代理人 工業技術院大阪工業技術研究所長

(54) 【発明の名称】 金属酸化物薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 比較的簡便な方法で均一な金属酸化物薄膜を形成することを主な目的とする。

【解決手段】 有機酸金属塩及び有機金属錯体の少なくとも1種を含む溶液を基板上に塗布した後に、得られた塗膜を加熱処理するに先立って紫外線照射を行うことを特徴とする金属酸化物薄膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機酸金属塩及び有機金属錯体の少なくとも1種を含む溶液を基板上に塗布した後に、得られた塗膜を加熱処理するに先立って紫外線照射を行うことを特徴とする金属酸化物薄膜の製造方法。

【請求項2】有機酸金属塩が、1分子中の全炭素数が4～30である有機酸の金属塩の少なくとも1種である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】有機酸金属塩が、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、炭素・炭素二重結合、炭素・炭素三重結合、カルボキシル基、炭素・酸素二重結合、水酸基及び分枝アルキル基の少なくとも1種を有する有機酸の金属塩である請求項1記載の製造方法

【請求項4】有機酸金属塩が、ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ステアリン酸塩及びオレイン酸塩の少なくとも1種である請求項1記載の製造方法。

【請求項5】有機金属錯体が、1分子中の全炭素数が4～30である錯体の少なくとも1種である請求項1記載の製造方法。

【請求項6】有機金属錯体が、アセチルアセトナート金属錯体及びアセチルアセトン金属錯体の少なくとも1種である請求項1記載の製造方法。

【請求項7】基板が、透明性基板である請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属酸化物薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】種々の金属酸化物の薄膜を各種の基板表面にコーティングする技術は、金属酸化物薄膜を電子素子、光学素子、薄膜触媒、ガスセンサ素子等の各種デバイスに応用する上できわめて重要である。

【0003】従来、金属酸化物薄膜を作製する方法としては、例えばスパッタリング法、真空蒸着法、ゾーゲル法、金属石鹸（有機酸金属塩）又は有機金属錯体の熱分解法等が知られている。この中で、スパッタリング法は、高真空雰囲気下で薄膜調製を行う必要があり、また金属酸化物又は金属のターゲットを用いて所望の金属酸化物組成をもつ薄膜を得るためにはスパッタガス組成、放電時のインピーダンス等を精密に制御しなければならない。また、真空蒸着法は、高真空雰囲気下で薄膜調製を行う必要があり、融点が比較的低い金属酸化物にしか適用できず、その適用範囲に制約がある。また、スパッタリング法及び真空蒸着法では、基板表面が入り組んだ形状を有する場合には影となっている部分に金属酸化物薄膜を形成させることは不可能である。

【0004】一方、ゾーゲル法及び金属石鹸又は有機金属錯体の熱分解法は、基板表面が入り組んでいても常圧下で薄膜を形成することが可能である。ところが、ゾ

ルーゲル法では、反応に時間のかかる金属アルコキシドの加水分解過程及び重縮合過程を必要とする。この点、上記熱分解法では、金属石鹸（例えば、ナフテン酸、オクチル酸、ステアリン酸、オレイン酸、ジアセチレンを含む有機酸等の金属塩等）又は有機金属錯体（例えば、アセチルアセトナート金属錯体、アセチルアセトン金属錯体等）を有機溶媒に溶解し、スピンコート法等で基板上に塗布した後、常圧下空气中で焼成（熱分解）するだけで薄膜を形成でき、この点において比較的簡便な方法と言える。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属石鹸又は有機金属錯体の熱分解法では、金属石鹸又は有機金属錯体と基板材質の種類の組み合わせによっては、金属石鹸等又は有機金属錯体との密着性が悪くなるため、塗布過程あるいは熱分解過程で薄膜の一部又は全部が基板から剥離してしまい、基板に密着した均一な金属酸化物薄膜を確実に得ることができない。

【0006】従って、本発明は、基板に密着した均一な金属酸化物薄膜を形成することを主な目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、従来技術の問題点を鑑み、鋭意研究を重ねたところ、従来より均一な薄膜を確実に得ることができなかった金属石鹸又は有機金属錯体の熱分解法において、熱分解に先立って紫外線照射により塗膜を処理する場合には上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、有機酸金属塩及び有機金属錯体の少なくとも1種を含む溶液を基板上に塗布した後に、得られた塗膜を加熱処理するに先立って紫外線照射を行うことを特徴とする金属酸化物薄膜の製造方法に係るものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態とともに説明する。

【0010】本発明の製造方法は、有機酸金属塩及び有機金属錯体の少なくとも1種を含む溶液を基板上に塗布した後に、得られた塗膜を加熱処理するに先立って紫外線照射を行うことを特徴とする。

【0011】有機酸金属塩としては、酸素を含む雰囲気中で加熱すると熱分解して酸化物を生じるようなものであれば特に制限されない。本発明では、特に1分子中の全炭素数が4～30である有機酸の金属塩の少なくとも1種を好適に用いることができる。この範囲内でより最適な溶解性及び熱分解温度が得られる。より好ましくは、ベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、炭素・炭素二重結合、炭素・炭素三重結合、カルボキシル基、炭素・酸素二重結合、水酸基及び分枝アルキル基の少なくとも1種を有する有機酸の金属塩を用いる。

【0012】具体的には、ナフテン酸塩（シクロペンタン環又はシクロヘキサン環を有するナフテン酸塩等）、オクチル酸塩（2-エチルヘキサン酸塩）、イソステアリン酸塩、ブタン酸塩（酪酸塩）、ヘキサン酸塩（カブロン酸塩）、オクタン酸塩（カプリル酸塩）、ノナン酸塩（ペラルゴン酸塩）、デカン酸塩（カプリン酸塩）、ウンデカン酸塩、ドデカン酸塩（ラウリン酸塩）、テトラデカン酸塩（ミリスチン酸塩）、ヘキサデカン酸塩（バルミチン酸塩）、オクタデカン酸塩（ステアリン酸塩）、エイコサン酸塩（アラキン酸塩）、ドコサン酸塩（ベヘン酸塩）、テトラコサン酸塩（リグノセリン酸塩）、ヘキサコサン酸塩（セロチン酸塩）、オクタコサン酸塩（モンタン酸塩）、トリアコンタン酸塩（メリシン酸塩）等のように分枝のある又は分枝のないアルキル鎖を有する有機酸の金属塩、オレイン酸塩、リノール酸塩、リノレン酸塩、エルカ酸塩等のようにアルキル鎖中に炭素・炭素二重結合を有する有機酸の金属塩、オメガトリコセン酸塩等のようにアルキル鎖の末端に炭素・炭素二重結合を含むビニル基を有する有機酸の金属塩、トリコサー10、12-ジイン酸塩、ヘプタコサー10、12-ジイン酸塩等のようにアルキル鎖中に炭素・炭素三重結合を含むジアセチレン基を有する有機酸の金属塩、リシノール酸塩、ヒドロキシステアリン酸塩等のようにアルキル鎖に結合した水酸基を有する有機酸の金属塩、安息香酸塩等のようにベンゼン環を有する有機酸の金属塩等が挙げられる。その他にも、アビエチン酸塩、デキストロビマル酸塩、ロジン酸塩等も使用することができる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0013】これら有機酸金属塩の中でも、紫外線照射により光化学反応を起こしやすいもの、例えばナフテン酸塩、オクチル酸塩のほか、分枝したアルキル鎖、炭素・炭素二重結合、炭素・炭素三重結合、炭素・酸素二重結合、水酸基等を有する有機酸金属塩が好ましい。

【0014】有機金属錯体としては、酸素を含む雰囲気中で加熱すると熱分解して酸化物を生じるようなものであれば特に制限されない。本発明では、特に1分子中の全炭素数が4~30である有機金属錯体の少なくとも1種を好適に用いることができる。この範囲内でより最適な溶解性及び熱分解温度が得られる。これらは1種又は2種以上を用いることができる。

【0015】これら有機金属錯体の中でも、紫外線照射により光化学反応を起こしやすいもの、例えばアセチルアセトナート金属錯体、アセチルアセトン金属錯体等のように炭素・酸素二重結合を有する有機金属錯体が好適に用いることができる。

【0016】本発明では、これら有機酸金属塩及び有機金属錯体（以下、両者を総称して「有機酸金属塩等」ともいう）の中で、所望の金属酸化物が得られるような金属成分を適宜選択して用いれば良い。これら有機酸金属

塩等の金属成分としては、特に制限されず、例えばLi、Be、Mg、Al、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、Ba、La、Ce、Ta、W、Os、Ir、Pt、Hg、Tl、Pb、Bi、Th等が挙げられ、これら金属成分を含む有機酸金属塩等の1種又は2種以上を用いることができる。

【0017】有機酸金属塩等は、溶液として用いることが好ましい。この場合の溶媒としては、有機酸金属塩等を溶解できる限り特に制限されず、例えば1-ブタノール、エタノール、メタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、アセトン、アセチルアセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、エチルセロソルブ、石油エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、水等の1種又は2種以上を用いることができる。溶液の濃度は、用いる有機酸金属塩等、形成させる被膜の厚さ等によって適宜変更すれば良く、通常0.5~20重量%、好ましくは1~10重量%とすれば良い。なお、上記溶液においては、本発明の効果を損なわない範囲内で有機酸金属塩等の一部が未溶解となって残存していても良い。

【0018】また、本発明では、その効果を損なわない範囲内において上記溶液中に他の成分が含まれていても良い。例えば、薄膜の多孔性、密度、薄膜を構成する粒子のサイズ、結晶化度等を制御するために、尿素、樟脳、アントラキノン、長鎖アルカン（オクタデカン等）、長鎖アルキルアルコール（ステアリルアルコール等）、長鎖アルキルアミン（ステアリルアミン等）、長鎖アルキルカルボン酸（ステアリン酸等）等の成分を適宜添加しても良い。また、本発明では紫外線照射による重合等によって硬化させたり、あるいは基板との密着性をより高めるために、炭素・炭素二重結合、炭素・炭素三重結合、エステル結合及びアミド結合の少なくとも1つを有する成分が含まれていても良い。例えば、メチルメタクリレート、ステアリン酸ビニル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、マレイン酸エステル、マレイン酸アミド、フマル酸アミド等を使用しても良い。

【0019】本発明で用いる基板としては、熱分解の際に破損又は変質しない限りは特に制限されず、用途に応じて適宜選択すれば良い。例えば、薄膜に光を透過させて光学素子として用いる場合は、透明性基板を用いることが好ましい。このような基板の材質としては、例えばSiO₂を主成分とするガラス、石英等、Al₂O₃からなるサファイアのほか、酸化スズ、酸化インジウム、酸化チタン等のセラミックス、金、白金、ニッケル・クロム合金等の金属材料をいずれも使用できる。

【0020】基板に塗布する方法は、特に制限されず、公知の塗布方法を採用でき、本発明では噴霧、ローラー

10

20

30

40

50

等による方法、スピンコート法等の各種の方法をいずれも包含する。

【0021】塗布量は、薄膜が形成できる限り特に制限されないが、紫外線照射する過程で紫外線が有機酸金属塩等の塗膜に効率良く吸収されることが必要であるが、塗膜が厚すぎると紫外線の吸収効率が低下し、また熱分解過程での膜の収縮が過大となって膜質が低下するおそれがある。このため、1回のプロセスでの塗布量は、生成する金属酸化物の薄膜が1μm以下となるようにすることが好ましい。なお、厚膜を得る場合には、形成された薄膜上にさらに同様のプロセスを繰り返して薄膜を積層すれば良い。

【0022】塗膜に紫外線を照射する手段は、特に制限されず、例えば波長365nmの紫外線を主に発する高圧水銀ランプ、波長254nm及び185nmの紫外線を主に発する低圧水銀ランプ等の公知の照射手段(装置)をそのまま適用することができる。また、その条件も特に制限されない。但し、照射する紫外線の波長は、有機酸金属塩等の光化学反応による重合、水酸基の生成等の化学的变化を効率良く生じさせるようにすることが必要である。このため、波長は通常150~400nm程度、好ましくは185~365nmとする。特に、炭素・炭素二重結合、炭素・炭素三重結合、シクロペンタン環、シクロヘキサン環等を有する有機酸金属塩等を用いる場合は、比較的低いフォトンエネルギーをもつ長波長の紫外線を照射しても膜質(均質性、透明性、機械的強度、基板密着性等)の改善効果が認められる。一方、炭素・炭素二重結合等をもたない有機酸金属塩等を用いる場合は、比較的高いフォトンエネルギーをもつ短波長の紫外線を照射することが好ましい。

【0023】また、紫外線を照射する時間は、紫外線の波長等に応じて適宜変更すれば良い。例えば、上記高圧水銀ランプ(50~200W)を用いる場合は、通常5~120分程度とすれば良い。また、上記低圧水銀ランプ(50~200W)を用いる場合は、通常1~60分程度とすれば良い。

【0024】次いで、加熱処理(熱分解)を行う。処理温度は、用いる原料、基板等の種類に応じて適宜設定すれば良く、通常300~600℃程度、好ましくは350~550℃とする。処理雰囲気は、大気中又は酸化性雰囲気中とすれば良い。

【0025】本発明の製造方法で得られる金属酸化物薄膜は、その金属の酸化状態に関しても特に制限はない。例えば、 Li_2O 、 BeO 、 MgO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、 VO 、 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 、 CrO 、 Cr_2O_3 、 CrO_2 、 Cr_2O_5 、 CrO_3 、 CrO_5 、 MnO 、 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 MnO_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 CoO_2 、 NiO 、 Ni_3O_4 、 NiO_2 、 NiO_3 、 Cu_2O 、 CuO 、 ZnO 、 Ga

$_2\text{O}_3$ 、 Ga_2O 、 GeO 、 GeO_2 、 SrO 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 NbO 、 Nb_2O_3 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 MoO 、 Mo_2O_3 、 MoO_2 、 Mo_2O_5 、 MoO_3 、 RuO 、 Ru_2O_3 、 RuO_2 、 RuO_4 、 Rh_2O_3 、 RhO_2 、 RhO_3 、 PdO 、 Pd_2O_3 、 PdO_2 、 Ag_2O 、 AgO 、 CdO 、 In_2O 、 In_2O_3 、 SnO 、 SnO_2 、 SnO_{2-x} ($1 < x < 2$)、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 TeO 、 TeO_2 、 TeO_3 、 BaO 、 La_2O_3 、 CeO_2 、 Ta_2O_3 、 TaO_2 、 Ta_2O_5 、 WO_2 、 WO_3 、 OsO 、 Os_2O_3 、 OsO_2 、 OsO_3 、 OsO_4 、 IrO_2 、 Ir_2O_3 、 PtO 、 Pt_2O_3 、 PtO_4 、 PtO_2 、 PtO_3 、 HgO 、 Tl_2O 、 Tl_2O_3 、 Pb_2O 、 PbO 、 Pb_2O_4 、 Pb_2O_3 、 PbO_2 、 BiO 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_5 、 ThO_2 等が挙げられる。これら金属酸化物は、単一の酸化物のほか、2種以上の酸化物の混合物であっても良い。

【0026】さらに、各種の複合酸化物であっても良い。例えば、 LiAlO_2 、 Li_2GeO_3 、 Li_2MoO_4 、 LiNbO_3 、 LiTaO_3 、 Li_2TiO_3 、 LiTi_2O_4 、 LiVO_3 、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.1 < x < 0.7$)、 Li_2WO_4 、 Li_2ZrO_3 、 MgAl_2O_4 、 MgFe_2O_4 、 MgMoO_4 、 MgIn_2O_4 、 MgSnO_3 、 Mg_2SnO_4 、 SnO_2 、 MgTiO_3 、 MgWO_4 、 MgZrO_3 、 Al_2TiO_5 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 CaSnO_3 、 CaTiO_3 、 CaWO_4 、 $\text{Ca}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.1 < x < 0.7$)、 CaZrO_3 、 CaMoO_4 、 MnCo_2O_4 、 MnCr_2O_4 、 MnFe_2O_4 、 MnTiO_3 、 MnWO_4 、 CoFe_2O_4 、 CoMoO_4 、 CoTiO_3 、 CoWO_4 、 NiCo_2O_4 、 NiFe_2O_4 、 NiTiO_3 、 NiMoO_4 、 NiWO_4 、 $\text{NiMnCo}_4\text{O}_{10}$ 、 CuFe_2O_4 、 CuMoO_4 、 CuTiO_3 、 CuV_2O_6 、 $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.1 < x < 0.7$)、 CuWO_4 、 CuCr_2O_4 、 SrFe_2O_4 、 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 SrMoO_4 、 SrNb_2O_6 、 SrSnO_3 、 SrTa_2O_6 、 SrTiO_3 、 SrV_2O_6 、 SrWO_4 、 SrZrO_3 、 SrAl_2O_4 、 Ag_2MoO_4 、 Ag_2WO_4 、 Ag_2CrO_4 、 AgVO_3 、 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.1 < x < 0.7$)、 CdSnO_3 、 CdTiO_3 、 CdMoO_4 、 $\text{Cd}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.1 < x < 0.7$)、 CdWO_4 、 CdZrO_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 、 InFeO_3 、 $\text{In}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 BaAl_2O_4 、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 BaMoO_4 、 BaNb_2O_6 、 BaCrO_4 、 BaTiO_3 、 BaWO_4 、 BaZrO_3 、 BaSnO_3 、 LaFeO_3 、 $\text{La}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 CeSnO_4 、 CeTiO_4 、 PbMoO_4 、 PbNb_2O_6 、 PbTiO_3 、 PbV_2O_6 、 $\text{Pb}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($0.1 < x < 0.7$)、 PbWO_4 、 PbZrO_3 、 PbCrO_4 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{PbO} \cdot \text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{TiO}_2$ 、 Bi_2MoO_6 、 $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 BiWO_4 、 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ZrO}_2$ 等のほか、 $\text{Y}-\text{Ba}-\text{Cu}-$

O系複合酸化物、Bi-Sr-Ca-Cu-O系複合酸化物、Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O系複合酸化物等が挙げられる。これら1種又は2種以上とすることができる。

【0027】本発明では、これらの中でも、特に Co_3O_4 、 Li_2O 、 ZnO 、 PbO 、 MnCo_2O_4 、 NiCo_2O_4 、 $\text{NiMnCo}_2\text{O}_4$ 、 PbV_2O_6 等が紫外線照射による薄膜の均一性、透明性、機械的強度、基板密着性等における改善が著しい。

【0028】

【作用】本発明では、有機酸金属塩等を基板に塗布した後、紫外線照射を行うことなく直ちに熱分解を行った場合には、有機酸金属塩等と基板の材質の組み合わせによっては、原料物質あるいは生成する金属酸化物と基板との密着性が悪くなるため、基板上に部分的に剥離した金属酸化物の薄片、粉末等が生成し、所望の酸化物薄膜が得られない。これに対し、有機酸金属塩等を基板に塗布した後、塗膜を紫外線照射により処理し、続いて熱分解した場合には、基板に密着した均一な金属酸化物薄膜が得られることを見出した。

【0029】この作用は、以下のような理由によるものと考えられる。有機酸金属塩等が紫外線照射を受けて光化学反応を起こすとともに、有機酸金属塩等の塗布膜中に残存する溶媒分子の光化学反応も起こる。この場合、照射する紫外線の波長が短くなると空気中の酸素がオゾンに変化する光化学反応等も起こる。これらの光化学反応が複雑に作用して水酸基の生成、化学結合の切断及び再結合、隣接した分子との重合、高分子化等が起こると考えられる。

【0030】このような反応機構によって、塗布過程あるいは熱分解過程における基板との密着性の発現要因となる要素（有機酸金属塩等の疎水性、親水性、融点、熱分解温度等）が変化する結果、基板表面に良好に密着し、均一性、透明性、機械的強度等に優れた金属酸化物薄膜が得られると考えられる。

【0031】

【発明の効果】本発明の金属酸化物薄膜の製造方法によれば、熱分解法において、その熱分解に先立って予め紫外線照射により処理されるので、用いる有機酸金属塩等の種類にかかわらず、基板密着性及び機械的強度に優れた均一な薄膜を得ることができる。

【0032】本発明の製造方法により得られる薄膜は、例えば光学素子材料、電子素子材料、触媒デバイス材料、ガスセンサ等の用途において特に有用である。

【0033】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0034】実施例1

ガラス基板（18mm×18mm）上（片面）にナフテン酸コバルト膜をスピンコート法で薄膜を形成し、低圧

水銀ランプ（50W）の紫外線を20分間照射した。ナフテン酸コバルト膜は淡青紫色から褐色に変化した。次いで、400℃で1時間熱分解することにより、ガラス基板の全面に良く密着し、褐色で透明性のある酸化コバルト（ Co_3O_4 ）薄膜を得た。この薄膜を走査電子顕微鏡で観察した。その結果、図2（写真b）に示すように、亀裂がなく、均一性に優れた酸化コバルト薄膜が形成されていることが判明した。

【0035】また、低圧水銀ランプの代わりに高圧水銀ランプ（50～200W）を用いたほかは、上記と同様にして薄膜を作製した。この場合も同様に基板に密着性が高く、均一で透明性の高い薄膜が得られた。

【0036】このように、ナフテン酸コバルトに紫外線を照射してから熱分解を行うことにより、ガラス基板全面に良く密着した均一で透明性の高い酸化コバルト薄膜が得られた。

【0037】比較例1

ガラス基板（18mm×18mm）上（片面）にナフテン酸コバルト膜をスピンコート法で薄膜を形成し、紫外線を照射せずに400℃で1時間熱分解を行ったほかは、実施例1と同様にして薄膜の作製を試みた。その結果、ガラス基板には酸化コバルト（ Co_3O_4 ）の粉末及び基板密着性が悪く褐色で不透明な微細な断片だけが生成し、基板に密着した均一な酸化コバルト薄膜は得られなかった。上記ガラス基板上の微細断片を実施例1と同様にして走査電子顕微鏡で観察したところ、図1（写真a）に示すように酸化コバルト断片の中には幅約1μm前後の亀裂が多数あることも判明した。

【0038】実施例2

石英基板（18mm×18mm）上（片面）にナフテン酸コバルトとオクチル酸ニッケルの所定量をそれぞれ含む混合溶液をスピンコート法で塗布して膜を形成し、低圧水銀ランプ（50W）の紫外線を15分間照射した。次いで、380℃で2時間熱分解することにより、石英基板全面に良く密着し、均一で透明性の高い褐色の NiCo_2O_4 薄膜を得た。

【0039】また、低圧水銀ランプの代わりに高圧水銀ランプ（50～200W）を用いたほかは、上記と同様にして薄膜を作製した。この場合も同様に石英基板全面に良く密着し、均一で透明性の高い NiCo_2O_4 薄膜が得られた。

【0040】比較例2

紫外線を照射せずに熱分解したほかは実施例2と同様にして薄膜の作製を試みた。その結果、石英基板上に部分的に剥離した不均一な NiCo_2O_4 薄膜しか得られなかった。

【0041】実施例3

ガラス基板（18mm×18mm）上（片面）にオクチル酸鉛をスピンコート法で塗布して膜を形成し、低圧水銀ランプ（50W）の紫外線を40分間照射した。次い

で、380℃で2時間熱分解することにより、ガラス基板全面に良く密着した、均一な黄色の PbO 薄膜を得た。

【0042】また同様に、オクチル酸鉛とナフテン酸バナジウムの混合溶液を用いて、上記と同様に薄膜を形成した。その結果、密着性に優れた均一な PbV_2O_7 薄膜が得られた。

【0043】比較例3

紫外線を照射せずに熱分解したほかは実施例3と同様にして薄膜の作製を試みた。その結果、熱分解過程で膜周辺部が収縮したため、ガラス基板の全面に密着した PbO 薄膜は得られず、基板中央付近に基板の1/4~1/2程度の面積を占める不均一な PbO 薄膜が得られただけであった。ガラス基板上に膜周辺部が収縮した不均一な PbV_2O_7 薄膜しか得られなかった。

【0044】実施例4

ニッケル・クロム合金基板上（両面）にオクチル酸ニッケル、オクチル酸マンガン及びオクチル酸コバルトの混合溶液を塗布して膜を形成し、低圧水銀ランプ（50 *

* W)の紫外線を40分間照射した。次いで、400℃で2時間加熱分解することにより $NiMnCo_2O_8$ 薄膜を得た。この薄膜は、黄褐色であり、基板全面に良く密着していた。

【0045】また、低圧水銀ランプの代わりに高圧水銀ランプ（50~200 W）を用いたほかは、上記と同様にして薄膜を作製した。この場合も同様にニッケル・クロム合金基板全面に良く密着し、均一で透明性の高い $NiMnCo_2O_8$ 薄膜が得られた。

10 【0046】比較例4

紫外線を照射せずに熱分解したほかは実施例4と同様にして薄膜の作製を試みた。その結果、部分的に剥離した不均一な $NiMnCo_2O_8$ 薄膜しか得られなかった。

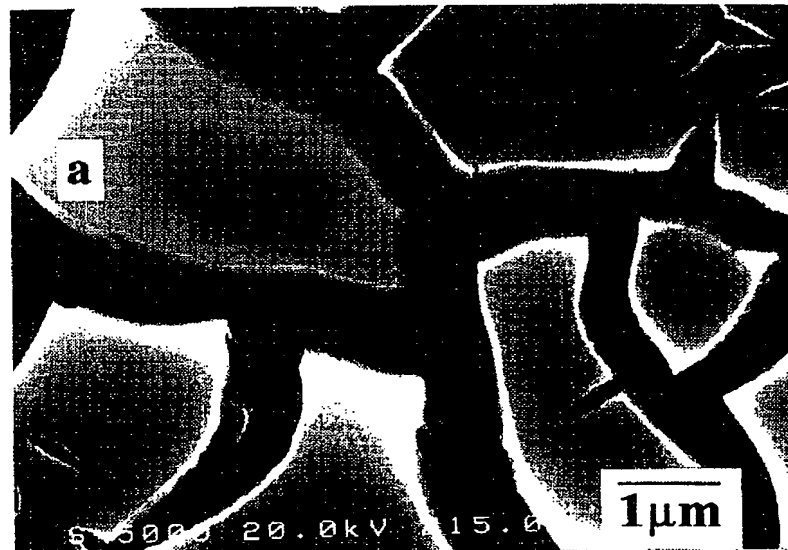
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、比較例1で得られた薄膜の構造を示す図である。

【図2】図2は、実施例1で得られた薄膜の構造を示す図である。

【図1】

図面代用写真



(7)

特開平11-256342

【図2】

図面代用写真

